

PAT-NO: JP403232707A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03232707 A

TITLE: PRODUCTION OF SILICON NITRIDE-BASED COMPOSITE POWDER

PUBN-DATE: October 16, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

AKIYAMA, YUTAKA

HAKOJIMA, JIYUNICHIROU

TSUKAMOTO, KEIZO

YAMAGISHI, SENJO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON CEMENT CO LTD

N/A

APPL-NO: JP02026083

APPL-DATE: February 7, 1990

INT-CL (IPC): C01B021/068, C01B021/082, C01B031/36, C04B035/56, C04B035/58

US-CL-CURRENT: 423/344, 423/371

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain composite powder as a raw material of silicon nitride-based composite sintered body having high strength by subjecting carbonaceous powder containing SiO₂-based powder and metallic Si powder to carbonizing reaction and reduction nitriding reaction respectively with burning.

CONSTITUTION: Carbonaceous powder is mixed with SiO₂-based powder and metallic Si powder, or with SiO₂-based powder, Al₂O₃-based powder and metallic Si powder and successively subjected to first burning process performing carbonizing reaction mainly with metallic Si powder and carbonaceous powder and second burning process performing reduction nitriding reaction with SiO₂-based powder and carbonaceous powder, or SiO₂-based powder and Al₂O₃-based powder respectively in nitrogen-containing inert gas atmosphere to afford the aimed composite powder. In the composite powder synthesized by the above-mentioned method, so-called nanocomposite having dispersed phase of nm-order is obtained and strength and toughness in breaking are steeply improved and further hardness and wear resistance are also increased.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-232707

⑤Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬公開 平成3年(1991)10月16日
C 01 B 21/068		D 7508-4G	
		H 7508-4G	
21/082		F 7508-4G	
		G 7508-4G	
		L 7508-4G	
		A 6345-4G	
C 04 B 31/36	1 0 1	P 8821-4G	
35/56	1 0 2	Q 8821-4G	
35/58			

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑭発明の名称 窒化けい素系複合粉末の製造方法

⑯特 願 平2-26083

⑰出 願 平2(1990)2月7日

⑱発明者	秋 山 豊	千葉県習志野市谷津1-19-20
⑱発明者	箱 島 順一郎	東京都足立区本木西町14-8
⑱発明者	塚 本 恵三	千葉県船橋市二和西1-8-4-102
⑱発明者	山 岸 千丈	東京都杉並区荻窪2-17-4
⑲出願人	日本セメント株式会社	東京都千代田区大手町1丁目6番1号
⑳代理人	弁理士 厚田 桂一郎	

明 細 書

1. 発明の名称

窒化けい素系複合粉末の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) SiO₂質粉末と金属Si粉末、又はSiO₂質粉末とAl₂O₃質粉末と金属Si粉末を炭素質粉末と混合して、窒素含有不活性ガス雰囲気中で、主として金属Si粉末と炭素質粉末とにより炭化反応を行なう第1焼成工程と、SiO₂質粉末と炭素質粉末、又はSiO₂質粉末とAl₂O₃質粉末と炭素質粉末とにより還元窒化反応を行なう第2焼成工程とを連続して行なうことを特徴とする窒化けい素系複合粉末の製造方法。

(2) 炭化を行なう第1焼成工程が1400℃以下の温度で行なわれることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は窒化けい素系複合粉末の製造方法に関し、詳しくは高強度を有する窒化けい素系複合焼

結体の原料となる炭化けい素・窒化けい素系複合粉末の製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

窒化けい素系セラミックス(窒化けい素、サイアロンなど)は高温強度、耐摩耗性などに優れているため、各種耐火物材料、エンジン部材など構造用セラミックス材料として注目されているが、単体セラミックスでは破壊靱性値が低いため、炭化けい素と複合して、破壊靱性値を向上させる試みがなされており、炭化けい素との複合化方法として、炭化けい素粉末と窒化けい素系粉末(例えば、窒化けい素粉末、サイアロン粉末)とを混合して焼成する方法がとられている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、炭化けい素粉末と窒化けい素粉末とを慣用の方法であるボールミルなどで混合しても、両粉末が完全に均一に分散した混合粉末は得難い。そのため、混合粉末を用いた焼結体の破壊靱性値は、単体の窒化けい素系焼結体のそれと比較して僅かな特性向上効果しか得られず、不均

一となっている混合部分が、焼結体とした場合に欠陥となり、逆に強度低下をまねくといった問題点があった。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、炭化けい素粉末と窒化けい素系粉末の分散が均一となるよう、炭化けい素粉末と窒化けい素系粉末を連続した同一製造プロセス内で合成する方法を種々検討した結果、均一に分散した複合粉末を得るに至り、本複合粉末を焼結してなる複合結晶体が、破壊靱性、強度ともに従来の技術による焼結体よりも優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、 SiO_2 質粉末と金属Si粉末、又は SiO_2 質粉末と Al_2O_3 質粉末と金属Si粉末を炭素質粉末と混合して、窒素含有不活性ガス雰囲気中で、主として金属Si粉末と炭素質粉末とにより炭化反応を行なう第1焼成工程と、 SiO_2 質粉末と炭素質粉末、又は SiO_2 質粉末と Al_2O_3 質粉末と炭素質粉末とにより還元窒化反応を行なう第2焼成工程とを連続して行なうことを特徴とする

により炭素を分解生成するフェノール樹脂、ユリヤ樹脂などカーボン前駆物質も含まれる。

上記各原料粉末の細かさは特に限定するものではないが、金属Siについては平均粒径 $10\mu\text{m}$ 以下、他の原料粉末においては、平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以下のものを使用することが好ましい。

(配合比)

上記出発原料を用いて、窒化けい素系複合粉末を合成するための原料配合としては、以下の通りである。

(1) 炭化けい素・窒化けい素を主とする複合粉末を合成する場合

原料として SiO_2 質粉末、金属Si粉末及び炭素質粉末を用い、その配合比は、モル比で $\text{C}/(\text{SiO}_2 + \text{Si}) \geq 2$ とする。

この際、炭素の配合量に上限はないが、必要以上に配合することは経済的に不利を招くのみであり、モル比で $\text{C}/(\text{SiO}_2 + \text{Si}) = 2 \sim 5$ の範囲が好ましい。

また、 $\text{Si}/(\text{SiO}_2 + \text{Si})$ の配合比は、炭化けい素

窒化けい素系複合粉末の製造方法である。

以下本発明を詳細に説明する。

(出発原料)

本発明に使用する出発原料である金属Si粉末、 SiO_2 質粉末、 Al_2O_3 質粉末及び炭素質粉末は、慣用のものが使用できる。

金属Si粉末は通常の金属けい素であり、その純度としては95%以上、望ましくは98%以上である。

SiO_2 質粉末としては、例えばホワイトカーボン、シリカゲル、けい石粉末、エチルシリケートなどの有機化合物からの加水分解物などが挙げられる。

Al_2O_3 質粉末としては通常のアルミナ粉末の他、アルミナアエロジル、水酸化アルミニウム、アルミニウムアルコキシドなどの加水分解物などが挙げられる。

また、炭素質粉末は炭化けい素の炭素源及び還元窒化反応の還元剤として配合するものであり、カーボンブラックなどの無定形炭素のほか、加熱

の必要量で配合される。高密度、高強度の材料を必要とする場合には、 $\text{Si}/(\text{SiO}_2 + \text{Si})$ の配合比(モル比)を0.5以下とするのが好ましい。これ以上になると、常圧焼結した場合、焼結体の密度が上がらず、ポーラスな焼結体となり、強度が低下する。ただし、ホットプレスなど加圧焼結を行なう場合には、緻密化が進むので、上記配合範囲にこだわらなくても良好な焼結体が得られる。

(2) 炭化けい素・サイアロンを主とする複合粉末を合成する場合

SiO_2 質粉末、 Al_2O_3 質粉末、炭素質粉末及び金属Si粉末を用い、 SiO_2 質粉末と Al_2O_3 質粉末の配合比は、モル比で

$$0.017 < \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) < 0.54$$

とする。上記のモル比はサイアロンの一般式 $(\text{Si}_{x-1}\text{Al}_y\text{O}_{3x-y})$ における x 値が 0.2~4.2 に相当するものである。

本発明では上記範囲内で、特定の組成値を限定するものではないが、好ましい範囲としては、

$$0.026 < \text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) < 0.44$$

である。前記の範囲より Al_2O_3 が少ない場合は、生成するサイアロン粉末の Al 固定量が均一になりにくく、また、多い場合には、 AlN 等の副生物が生成しやすい。

また、 SiO_2 質粉末、炭素質粉末及び金属 Si 粉末の配合比は、モル比で $Si/(SiO_2 + Si) \geq 2$ とする。

(混合)

上記いずれの配合においても、各原料を慣用の装置を用いて混合し、配合原料とする。

(焼成)

次に配合原料を反応させて、複合粉末を合成する工程について説明する。

本発明において配合原料を反応させるために使用する装置は、慣用の各雰囲気炉(例えば回転キルン、流動層式焼成炉、プッシュャー炉等)でよい。

本発明においては、配合原料を窒素含有不活性ガス雰囲気下で反応させる際に、まず、主として金属 Si を炭化し、炭化けい素を生成する温度での

窒化反応により、窒化けい素又はサイアロンとなる温度領域の工程であり、通常 $1400 \sim 1550^\circ C$ の温度である。これ以上の温度では還元炭化反応により、材料の炭化が多くなり、複合粉末の炭化けい素量を制御できにくくなる。また、これ以下の温度では、還元窒化の反応が遅く、複合粉末の作製温度として好ましくない。還元窒化反応を効率的に行なうために、 $1450 \sim 1530^\circ C$ の温度領域が好ましい。

反応時間としては、焼成温度により異なるが、 $2 \sim 10$ 時間程度がその目安となり、これより短い時間では未反応の酸化物が残存しやすく、また、この範囲以上長時間保持しても、既に反応は完結しており、経済的に不利となる。

これらの焼成工程において、炭化けい素の生成、窒化けい素又はサイアロンの生成時にそれぞれの焼成工程内で段階的に温度を上昇させても差し支えない

以上のように、主として炭化けい素を生成する温度における第1焼成工程に引き続き、主として

第1焼成工程と、 SiO_2 又は SiO_2 と Al_2O_3 を還元窒化し、主として窒化けい素又はサイアロンを生成する温度での第2焼成工程を連続して行なうことが重要である。

(1) 第1焼成工程

主として炭化けい素を生成する第1焼成工程は、金属 Si の炭化反応が主となり、一部金属 Si の窒化及び SiO_2 の還元窒化反応が行われる。

この工程での焼成温度としては、通常 $1250 \sim 1420^\circ C$ である。これ以上の温度では金属 Si が熔融してしまい、目的の複合粉末が得られず、これ以下では金属 Si の炭化が進まない。反応が進みやすく、温度制御がしやすい点から、 $1300 \sim 1400^\circ C$ の範囲が好ましい。

焼成時間は、最終的に複合される炭化けい素の量により決定されるが、少なくとも1時間以上は必要である。

(2) 第2焼成工程

主として、窒化けい素又はサイアロンを生成する第2焼成工程は、 SiO_2 又は SiO_2 と Al_2O_3 が還元

窒化けい素又はサイアロンを生成する温度に昇温して第2焼成工程を行なって得られた複合粉末には、目的とした炭化けい素・窒化けい素複合粉末又は炭化けい素・サイアロン複合粉末の他に、未反応のカーボンが含まれている。この残留未反応カーボンは空気中で酸化处理を行なうことにより容易に除去することができ、目的とした複合粉末を得ることができる。

(作用)

本発明のごとく、主として炭化けい素を生成する温度領域で焼成した後、主として窒化けい素又はサイアロンを生成する温度領域に昇温して焼成する方法により、炭化けい素と窒化けい素又はサイアロンとを一連の連続プロセスにより合成した場合には、炭化反応と窒化反応が連続しているため、炭化物と窒化物とが極めて均一に分散した複合粉末が合成される。とりわけ、このような方法で合成した複合粉末では、 nm オーダーの分散相を有するいわゆるナノコンポジットとなり、強度、破壊靱性が大幅に改善され、硬度、耐摩耗性が向

上する。

〔実施例〕

以下、実施例によって本発明を説明する。

実施例1～5

けい石粉末（共立窯業陶製「SP-3」、平均粒径：0.5 μ m）、カーボン粉末（三菱化成陶製「MA200RB」）及び金属シリコン粉末（山石金属陶製「HiSi-600S」、平均粒径：5.5 μ m）を、第1表のように配合し、ポットミルで混合後、第1表に示す焼成条件で炭化工程及び窒化工程を連続して行なった。

得られた粉末を空气中700℃で6時間脱炭素処理を行ない、炭化けい素・窒化けい素系複合粉末を得た。得られた複合粉末のX線回折結果の回折ピーク比率より求めたSiC:Si₃N₄生成割合を第1表に示す。

また、得られた複合粉末に焼結助剤としてY₂O₃とAl₂O₃をそれぞれ5重量%ずつ添加し、プレス成形後、窒素中1780℃で3時間常圧焼結した焼結体について、JIS R 1601に従って測定した曲げ試

験強度及びインデンテーション法により測定した破壊靱性値の結果を第1表に示す。

比較例1～3

炭化けい素（イビデン陶製「ベータランダムウルトラファイン」）と窒化けい素粉末（信越化学工業陶製「KSN-10M」）とをポットミルで混合後、実施例1～5と同様に焼結助剤を配合して成形、焼結し、得られた測定結果を第1表に示す。

実施例6～10

SiO₂粉末（多木化学陶製「ゼオシル1100V」）、Al₂O₃粉末（日本アエロジル陶製「Aluminum Oxide C」）、カーボン粉末（三菱化成陶製「MA200RB」）及び金属シリコン粉末（山石金属陶製「HiSi-600S」、平均粒径：5.5 μ m）を第2表のように配合し、ポットミルで混合後、第2表に示す条件で焼結した。

得られた粉末を空气中700℃で6時間脱炭素処理を行ない炭化けい素・サイアロン系複合粉末を得た。得られた複合粉末のX線回折結果、ならびに、焼結助剤としてY₂O₃を3重量%ずつ添加して

第1表

	粉末配合条件(重量部)				焼成条件		結 果	
	金属Si	SiO ₂	カーボン		炭化工程	窒化工程	生成割合 SiC:Si ₃ N ₄	焼 結 体 曲げ強度 kg/cm ²
実施例1	5	90	80		1350℃×8hr	1450℃×6hr	1:9	85
実施例2	5	90	80		1400℃×5hr	1500℃×5hr	1:9	83
実施例3	10	80	90		1300℃×9hr	1480℃×5hr	2:8	84
実施例4	15	70	90		1350℃×8hr	1530℃×4hr	3:7	82
実施例5	20	60	80		1350℃×8hr	1480℃×5hr	4:6	79
比較例1	SiC:Si ₃ N ₄ =1:9				混合粉末		1:9	75
比較例2	SiC:Si ₃ N ₄ =3:7				混合粉末		3:7	60
比較例3	SiC:Si ₃ N ₄ =4:6				混合粉末		4:6	60

第2表

	粉末配合条件(重量部)				焼成条件		結 果	
	金属Si	SiO ₂	カーボン	Al ₂ O ₃	炭化工程	窒化工程	生成割合 SiC:Si ₃ N ₄	焼 結 体 曲げ強度 kg/cm ²
実施例6	5	90	80	7	1350℃×8hr	1450℃×6hr	1:9	98
実施例7	5	90	80	7	1400℃×5hr	1500℃×5hr	1:9	95
実施例8	10	80	90	7	1300℃×9hr	1480℃×5hr	2:8	93
実施例9	15	70	90	7	1350℃×8hr	1530℃×4hr	3:7	90
実施例10	20	60	80	7	1350℃×8hr	1480℃×5hr	4:6	86
比較例4	SiC:サイアロン=1:9				混合粉末		1:9	80
比較例5	SiC:サイアロン=3:7				混合粉末		3:7	68
比較例6	SiC:サイアロン=4:6				混合粉末		4:6	69

成形後、窒素中1760℃で3時間常圧焼結した焼結体について、実施例1～5と同様にして得られた曲げ試験強度及び破壊靱性値の測定結果を第2表に示す。

比較例4～6

SiO₂粉末（多木化学工業製「ゼオシール1100V」）、Al₂O₃粉末（日本アエロジル工業製「Aluminum Oxide CJ」）、カーボン粉末（三菱化成工業製「MA200RB」）をサイアロン一般式(Si_{1-x}Al_xO₂N_{1-x})におけるx値が0.5となるように配合し、1450℃で6時間焼成して得られたサイアロン粉末と炭化けい素（イビデン工業製ベータランダムウルトラファイン）とをボールミルで混合後、実施例6～10と同様に焼結助剤を配合し、焼結し、得られた測定結果を第2表に示す。

〔発明の効果〕

本発明は、主として、金属Si粉末と炭素質粉末とが反応して炭化けい素を生成する第1段階の焼成工程を行なった後、SiO₂質粉末と炭素質粉末、又はSiO₂質粉末及びAl₂O₃質粉末と炭素質粉末と

により還元窒化反応を行ない、窒化けい素、サイアロンなどの窒化けい素系粉末を生成する第2段階の焼成工程を連続して行なうことにより、炭化けい素粉末と窒化けい素系粉末が反応段階で均一に分散し、ナノコンポジットに複合化された複合粉末を製造することができる。

本発明の方法により合成された炭化けい素・窒化けい素系複合体粉末又は炭化けい素・サイアロン系複合粉末は、炭化けい素が極めて均一に分散した粉末であるため、本複合粉末から製造される複合セラミックスは、従来の混合粉末から製造される複合セラミックスに比較して、強度、破壊靱性ともに格段に改善された優れたエンジニアリングセラミックス材料である。

出願人 日本セメント株式会社

代理人 弁理士 厚田 桂一郎